

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-175267

(43)Date of publication of application : 30.06.1998

(51)Int.Cl.

B32B 9/00  
C09K 3/00

(21)Application number : 08-339749

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

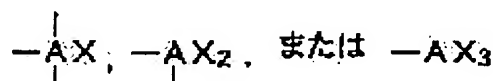
(22)Date of filing : 19.12.1996

(72)Inventor : OTAKE TADASHI  
TAKEBE YASUO  
MINO NORIHISA  
TAKEZAWA HIROTERU

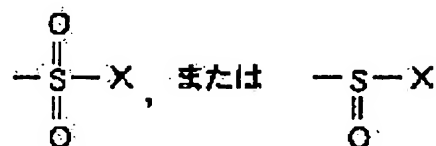
## (54) ORGANIC ULTRATHIN FILM AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize the firm bonding with a base and obtain a film thickness of an intermediate level by fixing a polymer with a functional group expressed by formula or one functional group which can be coordinated to a metal, to the surface of a base.



SOLUTION: A polymer having either of a functional group shown by formula I or formula II or a functional group which can be coordinated to a metal is brought into contact with a base and then is fixed to the surface of the base. (A is Si, Ge, Ti, Sn or Zr and X is halogen atom, an alkoxy group or an isocyanate group). The base is glass, ceramic, fiber, paper, metal or resin and is preferably of such a type that its surface has a functional group with active hydrogen. The addition of a fluorine atom to the organic ultrathin film donates properties such as water/oil repellency, low wearability, high peeling strength, chargeability, low refractive index, high biocompatibility and nonflammability. If the film thickness is 5-100nm, it is possible to ensure the efficient forming of the organic ultrathin film, generally secure transparency and keep the pattern and feeling of a material of the base.



I

II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3866809

[Date of registration] 13.10.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-175267

(43)公開日 平成10年(1998)6月30日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

FI

B 3 2 B 9/00

B 3 2 B 9/00

 $z$ 

C O 9 K 3/00

C O 9 K 3/00

C

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平8-339749

(22)出願日 平成8年(1996)12月19日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 大竹 忠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)發明者 武部 安男

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 美濃 規央

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 東島 隆治 (外1名)

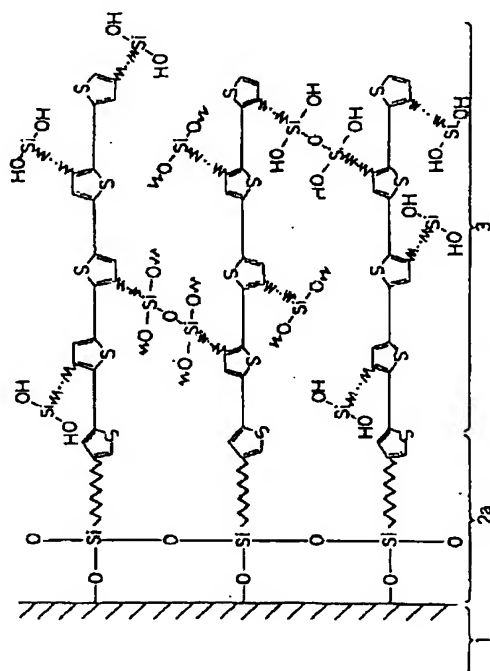
**最終頁に続く**

(54) 【発明の名称】 有機超薄膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基体と強固に結合し、かつ膜厚が数十nm前後から数百nm前後の有機超薄膜を提供する。

【解決手段】 本発明による有機超薄膜は、基体に、 $M_2-O-A$ 結合（ただし、 $A$ はポリマー中の原子であり、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $Ti$ 、 $Sn$ または $Zr$ を示す。 $M_2$ は基体の原子を示す。）または配位結合によって固定されたポリマーからなり、前記ポリマーが、それぞれ $-A_1-O-A_1'$ 結合（ただし、 $A_1$ 、 $A_1'$ は $Si$ 、 $Ge$ 、 $Ti$ 、 $Sn$ 、 $Zr$ または硫黄である。）または配位結合によって結合している有機超薄膜である。

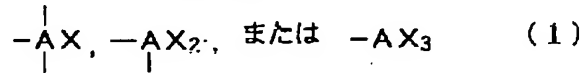


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)もしくは式(2)で示される官能基、または金属への配位可能官能基を1つ有するポリマーを、基体に接触させ、前記ポリマーを前記基体表面

に固定する工程を含むことを特徴とする有機超薄膜の製造方法。

【化1】



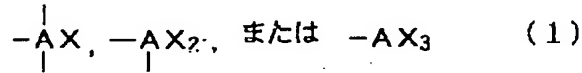
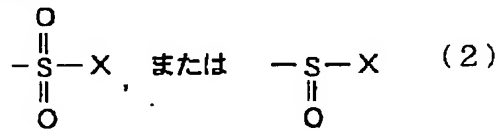
(ただし、AはSi、Ge、Ti、SnまたはZrである。Xはハロゲン原子、アルコキシ基またはイソシアネート基である。)

(ただし、Xはハロゲン原子である。)

【請求項2】 式(1)もしくは式(2)で示される官能基、または金属への配位可能官能基を2つ以上有するポリマーを、基体に接触させ、前記ポリマーを前記基体表面に固定する工程を含むことを特徴とする有機超薄膜の製造方法。

【化3】

【化2】

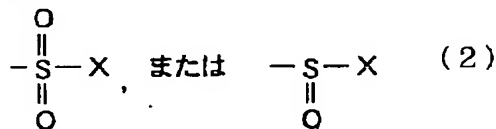


(ただし、AはSi、Ge、Ti、SnまたはZrである。Xはハロゲン原子、アルコキシ基またはイソシアネート基である。)

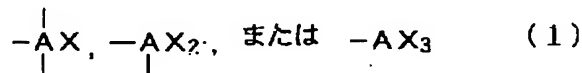
【請求項3】 式(1)または式(2)で示される官能基、または金属への配位可能官能基を分子内に少なくとも1つ有し、かつ重合性官能基を有する分子を、基体に接触させ、前記分子を前記基体上に固定する第1の工程、および前記重合性官能基上に他のモノマーを重合させることにより前記基体上にポリマーを成長させる第2の工程を有することを特徴とする有機超薄膜の製造方法。

【化5】

【化4】



(ただし、Xはハロゲン原子である。)



(ただし、AはSi、Ge、Ti、SnまたはZrである。Xはハロゲン原子、アルコキシ基またはイソシアネート基である。)

による重合反応を含む請求項3に記載の有機超薄膜の製造方法。

【請求項5】 前記金属への配位可能官能基が、式(3)または式(4)で示される官能基である請求項1～4のいずれかに記載の有機超薄膜の製造方法。

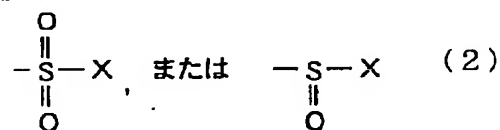
【化7】



(ただし、Sは硫黄、M<sub>1</sub>は水素原子または金属原子である。)

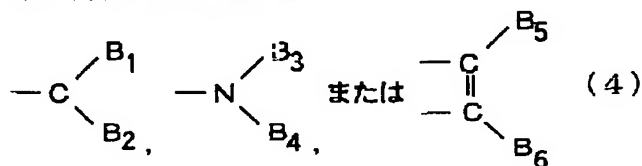
【化8】

【化6】



(ただし、Xはハロゲン原子である。)

【請求項4】 前記第2の工程が、光、熱または電子線



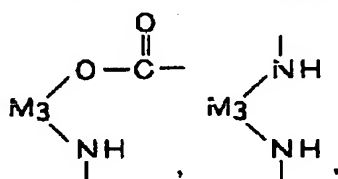
(但し、B<sub>1</sub>～B<sub>6</sub>は(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOM (nは0～3、

Mは水素原子または金属原子である。)または(C

$H_2)_m NXY$  ( $m$ は0~2、 $X$ および $Y$ は各々独立に水素原子、炭素数1~8のアルキル基、フェニル基、または炭素数8以下の炭化水素基である。)を示す。式

(4)中の二重結合は、ベンゼン環またはその他の芳香環の一部でもよい。

【請求項6】 基体に、式(5)または式(6)で示される結合から選ばれる結合によって固定されたポリマーからなり、前記ポリマーが、それぞれ配位結合または式(7)で示される結合によって結合していることを特徴



または  $M_3-S-$

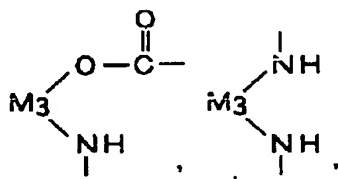
(ただし、 $M_3$ は基体の遷移金属、 $S$ はポリマー中に含まれる硫黄を示す。)



(ただし、 $A_1$ 、 $A_1'$ はSi、Ge、Ti、Sn、Zrまたは硫黄である。)

【請求項7】 基体に、式(5)または式(6)で示される結合から選ばれる結合によって固定された単分子からなる第1の層と、前記単分子と結合したポリマーからなる第2の層を具備することを特徴とする有機超薄膜。

【化12】



または  $M_3-S-$

(ただし、 $M_3$ は基体の遷移金属、 $S$ はポリマー中に含まれる硫黄を示す。)

【請求項8】 前記ポリマーが、フッ素原子を含む請求項6または7記載の有機超薄膜。

【請求項9】 膜厚が5nm以上100nm未満である請求項6~8のいずれかに記載の有機超薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機超薄膜およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、担体上に担持された有機薄膜を形

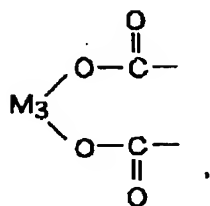
とする有機超薄膜。

【化9】



(ただし、 $A$ はポリマー中の原子であり、Si、Ge、Ti、SnまたはZrを示す。 $M_2$ は基体の原子を示す。)

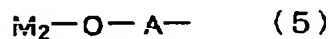
【化10】



(6)

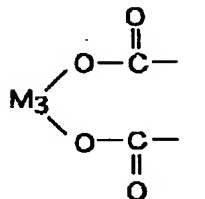
【化11】

(7)



(ただし、 $A$ はポリマー中の原子であり、Si、Ge、Ti、SnまたはZrを示す。 $M_2$ は基体の原子を示す。)

【化13】



(6)

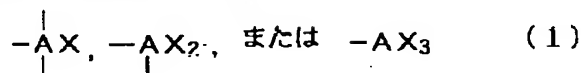
成する方法には、ミクロンオーダーの比較的厚い膜を得られるキャスト法およびスピンコート法等と、オングストロームオーダーの超薄膜を得られるLB法および化学吸着法(K.Ogawa et al., Langmuir, 6, 851(1990).)等が知られている。LB法および化学吸着法では、単分子層を累積することにより膜厚を大きくすることが可能であり、累積回数により精度よく膜厚をコントロールすることが可能である。その他、グラフト重合により薄膜を形成する方法もある。膜厚は、重合時間、モノマー濃度等のコントロールによりある程度は制御が可能である。また最近、ゾルゲル法を用いて、ハイブリッドポリマーと称される無機物と有機物の混合膜を形成する方法も検討

されている。その流れとしては大きく分けて2つの系があり、一つは側鎖に金属アルコキシドが導入されている有機ポリマーを用いる系、もう一つは有機ポリマーと金属アルコキシドを混合し、成膜段階で同時に反応させる系である。何れの系においても検討対象になっている金属アルコキシドは、Si、Al、Ti、Zr、Zn等のアルコキシドである。一方、例えばテフロン（デュポン社）等による基材の被覆、いわゆるフッ素樹脂表面処理による方法も盛んに行われている。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述の何れの方法を用いても、基体上に強固に固定され、かつ膜厚が5nmから100nmである超薄膜を形成することは困難であった。化学吸着法は、基体との結合力が極めて強く、かつオングストロームオーダーの超薄膜、即ち単分子膜を作成するには最適の方法である。しかし、膜厚を5nmから100nmの範囲、つまり膜厚を単分子の長さより大きい範囲にすることは困難であった。単分子の長さより大きい範囲の膜厚に薄膜を形成するには、前記したように単分子層を累積する方法がある。しかし、この場合は、一度形成した薄膜の表面を反応性の高い官能基に変換するという修飾が不可欠であり、その工程が非常に面倒である。また、その工程が確立したとしても、従来化学吸着法で使用している分子は、その分子長が長くても数nmなので、1回の累積工程では、多くて数nm分しか膜厚は増えない。そのため、例えば、10nm以上の膜厚が必要であれば、数十回以上の累積、修飾の工程を繰り返すを行わねばならず、非常に手間がかかる。

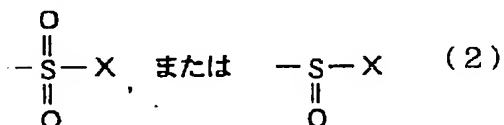
【0004】LB法は、化学吸着法に比べれば累積工程は確立している。しかし、基体との結合がイオン結合、層間の結合がイオン結合または分子間力であるので、結



【0007】（ただし、AはSi、Ge、Ti、SnまたはZrである。Xはハロゲン原子、アルコキシ基またはイソシアネート基である。）

#### 【0008】

【化15】



【0009】（ただし、Xはハロゲン原子である。）

また、本発明による有機超薄膜は、基体に、式（5）または式（6）で示される結合から選ばれる結合によって

合力が弱いという致命的な欠点を持っている。グラフト重合法は、基体の表面処理、すなわち所望の官能基を基体表面に作り出す工程が必須である。しかし、この高精度な表面処理法は確立していないのが現状である。ゾルゲル法を用いるハイブリッドポリマーに関しては、膜厚を100nm以下にすることは困難である。また、金属アルコキシドを含むゾルゲル中では、一般に超微小な無機物粒子、例えばシリカなどが形成され易い。そのため、得られる薄膜は、その微粒子間に有機ポリマーが点在するという状態になり易く、いわゆる有機ポリマーの薄膜という本来の目標からはほど遠い構造のものが形成される。さらに、フッ素樹脂表面処理法は、膜が基材上に機械的に付着しているだけであり、化学結合のような強固な結合により固定されているわけではない。そのため、この方法には、膜がしばしば剥離するという問題点があった。この膜の剥離を回避するために膜厚を厚くする試みがなされたが、今度は膜の欠けが生じるという新たな問題が生じた。この問題は、一般にフッ素樹脂では分子鎖間の物理的な絡み合いが少なく、かつ相互作用も小さいために凝集力が小さいということに起因している。そこで本発明では、基体と極めて強固に結合し、かつその膜厚が10nm前後から100nm前後である有機超薄膜を提供することを目的とする。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明による有機超薄膜の製造方法は、式（1）もしくは式（2）で示される官能基、または金属への配位可能官能基を1つ有するポリマーを、基体に接触させ、前記ポリマーを前記基体表面に固定する工程を含む。

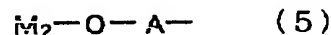
#### 【0006】

【化14】

固定されたポリマーからなり、前記ポリマーが、それぞれ配位結合または式（7）で示される結合によって結合している。

#### 【0010】

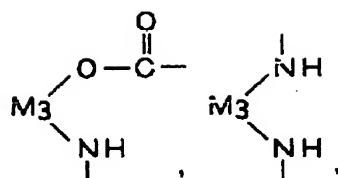
【化16】



【0011】（ただし、Aはポリマー中の原子であり、Si、Ge、Ti、SnまたはZrを示す。M<sub>2</sub>は基体の原子を示す。）

#### 【0012】

【化17】



または  $M_3-S-$

【0013】(ただし、 $M_3$ は基体の遷移金属、Sはポリマー中に含まれる硫黄を示す。)

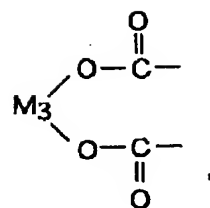


【0015】(ただし、 $A_1$ 、 $A_1'$ はSi、Ge、Ti、Sn、Zrまたは硫黄である。)

【0016】

【発明の実施の形態】本発明における有機超薄膜の製造方法は、大別して3つある。第1の方法は、式(1)もしくは式(2)で示される官能基、または金属への配位可能官能基のいずれか1つだけを有するポリマーを、基体に接触させ、前記ポリマーを前記基体表面に固定する工程により有機超薄膜を形成するという方法である。第2の方法は、式(1)もしくは式(2)で示される官能基、または金属への配位可能官能基のいずれかを2つ以上有するポリマーを、基体に接触させ、前記ポリマーを前記基体表面に固定する工程により有機超薄膜を形成する方法である。さらに、第3の方法は、式(1)もしくは式(2)で示される官能基、または金属への配位可能官能基を分子内に少なくとも1つ有し、かつ重合性官能基を有する分子を、基体に接触させ、前記分子を前記基体上に固定する第1の工程、および前記重合性官能基上に他のモノマーを重合させることにより前記基体上にポリマーを成長させる第2の工程により有機超薄膜を形成する方法である。

【0017】前記の重合性官能基としては、例えばC=C(ビニル基、環状オレフィンを含む)、C≡C、C=C-C=C(環状ジオレフィンを含む)、P=N、フェニル基、2,4-二置換ベンゼン骨格基、1,3-二置換ベンゼン骨格基、エポキシ基、四員環エーテル基、五員環エーテル基、2,6-二置換フェノール骨格基、2,4,6-三置換フェノール骨格基、五員環アセター



(6)

【0014】

【化18】

(7)

ル骨格基、六員環アセタール骨格基、七員環アセタール骨格基、八員環アセタール骨格基、四員環ラクトン骨格基、五員環ラクトン骨格基、六員環ラクトン骨格基、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン化アシル基、酸無水基、ハロゲン、カルボン酸塩基、第一アミノ基、第二アミノ基(三員環、四員環、五員環、六員環アミノ基を含む)、第三アミノ基(三員環、四員環、五員環、六員環アミノ基、双環六員環アミノ基を含む)、六員環イミノエーテル骨格基、イソシアネート基、ピロール骨格基、チオフェン骨格基、スルフィド基、環状スルフィド基等が適当である。さらに、上記の重合性官能基上にモノマーを結合させ、このモノマーを重合させることによりポリマーを成長させることができる。ポリマーを成長させる重合反応は、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、配位重合等が適当である。重合の方法としては、光、熱、触媒等を使用する方法が好ましい。溶媒を使用する場合もある。

【0018】第1～3のいずれの有機超薄膜の製造方法においても、用いられる金属への配位可能官能基としては、一般に式(3)またはキレート化能を有する式(4)で示される官能基であることが好ましい。

【0019】

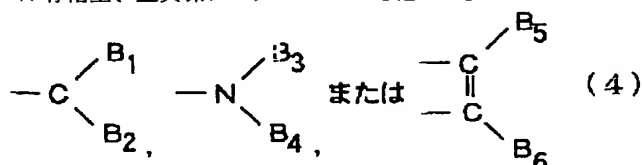
【化19】



【0020】(ただし、Sは硫黄、 $M_1$ は水素原子または金属原子である。)

【0021】

【化20】

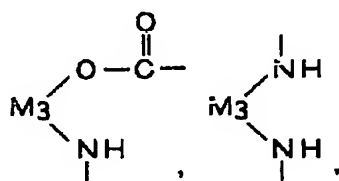


【0022】(但し、 $B_1 \sim B_6$ は $(CH_2)_nCOOM$ ( $n$ は0～3、Mは水素原子または金属原子である。)または $(CH_2)_mNXY$ ( $m$ は0～2、XおよびYは各

々独立に水素原子、炭素数1～8のアルキル基、フェニル基、または炭素数8以下の炭化水素基である。)を示す。式(4)中の二重結合は、ベンゼン環またはその他

の芳香環の一部でもよい。) )

基体に結合させるポリマーが式(1)または式(2)で示される官能基を含むと、このポリマーは、式(5)に示すような結合によって基体に固定される。また、基体に結合させるポリマーが、式(3)または式(4)で示すような官能基を含むと、このポリマーは、式(6)で示すような結合によって基体に固定される。式(5)または式(6)で示される結合は、いずれも強固な結合である。



または  $M_3-S-$

【0026】(ただし、 $M_3$ は基体の遷移金属、Sはポリマー中に含まれる硫黄を示す。)

さらに、基体に結合させるポリマーが、式(1)～(4)のいずれかで示すような官能基を含むと、ポリマーが互いに結合することができ好適である。いずれの方法においても、ポリマーを基体上に固定した後は、未反応のポリマーを除去する工程を加える方が適当の場合もある。

【0027】式(1)または式(2)で示される官能基を有するポリマーを固定させる基体は、その表面に活性水素を有する官能基を有することが好ましい。この活性水素を有する官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、スルフィン酸基、スルホン酸基、リン酸基、亜リン酸基、チオール基、アミノ基等の官能基、また、前記した官能基の活性水素が、それぞれアルカリ金属またはアルカリ土類金属で置換された官能基が好ましい。これらの官能基は、基体の表面、または前記官能基を有する基体上にあらかじめ固定された化学吸着膜の表



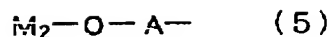
【0030】(ただし、 $A_1$ 、 $A_1'$ はSi、Ge、Ti、Sn、Zrまたは硫黄である。)

ポリマーが互いに結合していると、得られる薄膜の耐久性等が向上し好適である。

【0031】本発明による第2の有機超薄膜は、基体に、式(5)または式(6)で示される結合から選ばれた結合によって固定された単分子からなる第1の層と、前記単分子と結合したポリマーからなる第2の層を具備する。この場合、基体と強固に結合する単分子層をまず形成し、この単分子層とポリマーを縮重合させる方法と、単分子に重合性官能基を含ませておき、この官能基とモノマーを付加重合させ、さらにこのモノマーを重合

【0023】

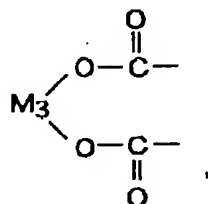
【化21】



【0024】(ただし、Aはポリマー中の原子であり、Si、Ge、Ti、SnまたはZrを示す。 $M_2$ は基体の原子を示す。)

【0025】

【化22】



(6)

面に存在していることが好ましい。また、基体表面に前記した官能基が存在しないか、それが少ない場合には、UV/オゾン処理、酸素プラズマ処理、過マンガン酸カリウム液等の化合物酸化剤処理により、基体表面を改質し、前記官能基を作り出すか、増やすことが好ましい。金属へ配位可能な官能基を有するポリマーを固定させる基体は、その表面に遷移金属が露出していること、つまり金属の酸化膜等が存在しないことが必要である。使用できる基体としては、ガラス、セラミックス、繊維、紙、金属または樹脂等が挙げられる。

【0028】本発明による第1の有機超薄膜は、基体に、式(5)または式(6)で示される結合から選ばれた結合によって固定されたポリマーからなり、前記ポリマーが、それぞれ配位結合または式(7)で示される結合によって結合している。

【0029】

【化23】

(7)

させることによりポリマーを成長させる方法とがある。いずれの方法によっても、単分子と重合するポリマーの長さを変化させることによって、得られる有機薄膜の膜厚を制御できるという効果が得られる。さらに、上述した第1、第2の有機超薄膜が、フッ素原子を含むと撥水撥油性、低摩擦性、強剥離性、帯電性、低屈折率、高生体適合性、不燃性等を膜が有することができ、高機能性超薄膜の実現が可能となる。また、本発明による有機超薄膜は、その膜厚が5nmから100nmの範囲であると効率よく形成できるので好ましい。さらに、薄膜の膜厚がこの範囲内であれば、一般に透明性は確保でき、基体の模様、素材感等が外観上維持できる。一方、意図的

に着色も可能で、この際にも透明性は確保できる。

#### 【0032】

【実施例】以下に、具体的な実施例を挙げて、本発明をより詳細に説明する。

《実施例1》イソプロパノール18mlと4-ビニルアントラニル酸0.2mlを混合し、溶液Aを調製した。次に、この溶液A中へ銅を蒸着したガラス基板を浸漬し、そのまま1時間放置した。その後、この基板を約100mlのベンゼンでリンスし、自然放置して乾燥させることにより薄膜を形成した。形成された薄膜をフーリエ変換赤外分光法（以下、FT-IRと略す。）で測定すると、 $1660\text{ cm}^{-1}$ 、 $1610\text{ cm}^{-1}$ 、 $1450\text{ cm}^{-1}$ に特徴的なシグナルが確認された。これらのシグナルは、それぞれ、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{Cu}$ 、ベンゼン環 $\text{C}=\text{C}$ の存在を示す。次に、蒸留精製したトルエン50mlに、スチレンモノマー20mlとアゾビスイソブチロニトリル40mgを加え、そこへ前述の薄膜を形成した基板を浸漬させた。そして、窒素バブリングを30分間おこなって溶存酸素を除去した後、 $100^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱した。その後、この基板をトルエンでリンスし、自然放置して乾燥させることにより薄膜を形成した。得られた薄膜をFT-IRで測定すると、 $1610\text{ cm}^{-1}$ のシグナルは変化がなく、 $1450\text{ cm}^{-1}$ のシグナルの強度が約15倍になっていた。また、紫外可視分光分析法（以下、UV/VISと略す。）で測定すると、230nmに吸収ピークが認められた。以上より、得られた薄膜は、図1に示すように、基板1の金属銅原子に、アミノ基由来の窒素原子とカルボキシル基由来の酸素原子が配位結合をして、基体上に4-ビニルアントラニル酸由来の単分子層2を形成しており、この単分子層2上に結合したポリスチレン3が成長している。

【0033】《実施例2》蒸留精製したヘキサデカン14ml、蒸留精製したテトラヒドロフラン（以下、THFで表す。）2ml、10-（チエニル）デシルトリクロロシラン2ml、および乾燥 $\text{FeCl}_3$ を10.8mg

g混合し、30分間攪拌して溶液Bを調製した。次に、この溶液B中へガラス基板を浸漬し、そのまま1時間放置した。その後、この基板を約100mlのTHFでリンスし、自然放置して乾燥させることにより薄膜を形成した。形成された薄膜をFT-IRで測定すると、図2に示すように、 $2927.7\text{ cm}^{-1}$ 、 $1525\text{ cm}^{-1}$ 、 $1465\text{ cm}^{-1}$ 、 $1080\text{ cm}^{-1}$ 、 $740\text{ cm}^{-1}$ に特徴的なシグナルが確認された。これらのシグナルは、それぞれ $\nu\text{CH}_2$ 、 $\text{C}$ 共役鎖、 $\delta\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{C}$ 共役鎖の存在を示す。また、UV/VISで測定すると、図3に示すように、260、360nmに吸収ピークが認められた。以上より、形成された薄膜は、図4に示すように、ガラス基板1にシロキサン結合によって3-デシルチオフェンからなる層2aが固定され、この層に10-（チエニル）デシルトリクロロシランをポリマー化した層3が固定されている。10-（チエニル）デシルトリクロロシランは、互いにチオフェン環の2位の位置で結合してポリマー化している。また、3-デシルチオフェンからなる層とこのポリマーも同様にして、チオフェン環の2位の位置で互いに結合している。さらに、10-（チエニル）デシルトリクロロシランのトリクロロシラン基は、水分を含む雰囲気中において、それぞれ近傍のトリクロロシラン基とシロキサン結合を形成し、ポリマーは互いに結合している。

【0034】また、この薄膜を偏向解析した結果、その膜厚は、12nm（屈折率1.49）であった。さらに、膜の撥水性を調べるため、水に対する接触角を測定したところ、 $110^{\circ}$ であった。次に、膜の耐熱性を検討するため、形成された薄膜を $200^{\circ}\text{C}$ の空气中で、10、30、50、100、150時間加熱し、その後、水に対する接触角をそれぞれ測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0035】

【表1】

加熱時間 (hr)	0	10	30	50	100	150
水に対する接触角 ( $^{\circ}$ )	110	110	110	110	109	108

【0036】以上より、形成された膜は、150時間の熱処理後も高い撥水性を保ち、高い耐熱性を有する。次に、膜の耐摩耗性を検討するため、乾燥したスポンジを用いて、2kg重の荷重下で、形成された薄膜を1000、3000、5000回擦った後、水に対する接触角をそれぞれ測定した。その結果を表2に示す。

#### 【0037】

【表2】

摩擦回数 (回)	0	1000	3000	5000
水に対する接触角 ( $^{\circ}$ )	110	108	105	103

【0038】以上より、形成された膜は、5000回擦

った後も高い撥水性を保ち、高い耐摩耗性を有する。

【0039】《実施例3》蒸留精製したヘキサデカン14ml、蒸留精製したTHF2ml、10-（チエニル）デシルトリクロロシラン2ml、3-オクチルチオフェン $12\mu\text{l}$ 、および乾燥 $\text{FeCl}_3$ を10.8mg混合し、30分間攪拌して溶液Cを調製した。次に、この溶液C中へガラス基板を浸漬し、そのまま1時間放置した。その後、この基板を約100mlのTHFでリンスし、自然放置して乾燥させることにより薄膜を形成した。形成された薄膜をFT-IRで測定すると、図5に示すように、 $2927.7\text{ cm}^{-1}$ 、 $1550\text{ cm}^{-1}$ 、 $1465\text{ cm}^{-1}$ 、 $1080\text{ cm}^{-1}$ 、 $740\text{ cm}^{-1}$ に



特徴的なシグナルが確認された。このシグナルは、それぞれ、 $\nu\text{CH}_2$ 、C共役鎖、 $\delta\text{CH}_2$ 、Si-O、C共役鎖の存在を示す。また、UV/VISで測定すると、図6に示すように、270、380nmに吸収ピークが認められた。以上より、形成された薄膜は、図7に示すように、ガラス基板1にシロキサン結合によって3-デシルチオフェンからなる層2aが固定され、この層に10-(チエニル)デシルトリクロロシランと3-オクチルチオフェンをポリマー化した層3が固定されている。10-(チエニル)デシルトリクロロシランと3-オクチルチオフェンは、互いにチオフェン環の2位の位置で結合してポリマー化している。また、3-デシルチオフェンからなる層とこのポリマーも同様に、チオフェン環の2位の位置で互いに結合している。さらに、10-

(チエニル)デシルトリクロロシランのトリクロロシラン基は、水分を含む雰囲気中において、それぞれ近傍のトリクロロシラン基とシロキサン結合を形成し、ポリマーは、互いに結合している。

【0040】また、この薄膜を偏向解析した結果、その膜厚は17.5nm(屈折率1.49)であった。さらに、実施例2と同様に、水に対する接触角を測定したところ116°であった。次に、膜の耐熱性を検討するため、形成された薄膜を200℃の空气中で、10、30、50、100、150時間加熱し、その後、水に対する接触角をそれぞれ測定した。その結果を表3に示す。

【0041】

【表3】

加熱時間 (hr)	0	10	30	50	100	150
水に対する接触角 (°)	116	116	116	116	115	115

【0042】以上より、形成された膜は、150時間の熱処理後も高い撥水性を保ち、高い耐熱性を有する。また、膜の耐摩耗性を検討するため、乾燥したスポンジを用いて、2kg重の荷重下で、形成された薄膜を1000、3000、5000回擦った後、水に対するの接触角をそれぞれ測定した。その結果を表4に示す。

【0043】

【表4】

摩擦回数 (回)	0	1000	3000	5000
水に対する接触角 (°)	116	115	112	110

【0044】以上より、形成された膜は、5000回擦った後も高い撥水性を保ち、高い耐摩耗性を有する。

【0045】《実施例4》実施例3と同様にガラス基板上に薄膜を形成した。そして、この薄膜を形成したガラス基板を、蒸留精製したアセトニトリルに $\text{FeCl}_3$ を溶解させた溶液に30分間浸漬した。その後、この基板をアセトニトリルでリンスし、自然放置して乾燥させた。こうして実施例3で形成した薄膜にドーピング処理を行った。得られた薄膜上に、導電性ペーストを塗り電極を形成した後、二端子法により抵抗測定し電導度を求めた。その結果、 $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、高い導電性を示した。

【0046】《実施例5》蒸留精製したヘキサデカン14mlと10-(チエニル)デシルトリクロロシラン0.2mlを混合し溶液Dを調製した。次に、この溶液D中へガラス基板を浸漬し、そのまま1時間放置した。その後、この基板を約100mlのTHFでリンスし、自然放置して乾燥させることにより単分子膜を形成した。形成した単分子膜をFT-IRで測定すると、図8に示すように、2927.7 $\text{cm}^{-1}$ 、1650 $\text{cm}^{-1}$ 、1465 $\text{cm}^{-1}$ 、1080 $\text{cm}^{-1}$ に特徴的なシグナルが確認された。これらのシグナルは、それぞれ、 $\nu\text{CH}_2$ 、チ

オフェン骨格、 $\delta\text{CH}_2$ 、Si-Oの存在を示す。また、UV/VISで測定すると、図9に示すように、230nmに吸収ピークが認められた。以上より、形成された単分子膜は図10に示すように、ガラス基板1に、3-デシルチオフェンからなる層2aがシロキサン結合によって固定されている。

【0047】次に、蒸留精製したアセトニトリル30mlに、3-オクチルチオフェン4.84 $\mu\text{l}$ と乾燥 $\text{FeCl}_3$ を10.4mg溶解させ溶液Eを調製した。この溶液E中に、前述の単分子膜を形成した基板を1時間浸漬した。その後、この基板を約100mlのアセトニトリルでリンスし、自然放置して乾燥させることにより、上述の単分子膜上に3-オクチルチオフェンを重合させた薄膜を形成した。得られた薄膜をFT-IRで測定すると、図8に示すように、2927.7 $\text{cm}^{-1}$ と1465 $\text{cm}^{-1}$ のシグナルが増大し、1650 $\text{cm}^{-1}$ のシグナルが消え、1550 $\text{cm}^{-1}$ のシグナルが新たに現れ、1080 $\text{cm}^{-1}$ のシグナルが変化していないのが確認された。1550 $\text{cm}^{-1}$ のシグナルは共役 $\text{C}=\text{C}$ 鎖の存在を示す。また、UV/VISで測定すると、図9に示すように、420nmに新たに大きな吸収ピークが現れた。以上より、得られた薄膜は、図11に示すように、ガラス基板1にシロキサン結合によって3-デシルチオフェンからなる層2aが固定され、この層に、3-オクチルチオフェンをポリマー化した層3が固定されている。3-オクチルチオフェンは、互いにチオフェン環の2位の位置で結合してポリマー化している。また、3-デシルチオフェンからなる層とこのポリマーも同様に、チオフェン環の2位の位置で互いに結合している。また、この薄膜を偏向解析した結果、その膜厚は、25.5nm(屈折率1.49)であった。さらに、実施例2と同様に、水に対する接触角を測定したところ119°であった。次に、膜の耐熱性を検討するため、形成され

た薄膜を200℃の空气中で、10、30、50、100、150時間加熱し、その後、水に対する接触角をそれぞれ測定した。その結果を表5に示す。

【0048】

【表5】

加熱時間 (hr)	0	10	30	50	100	150
水に対する接触角 (°)	119	119	119	119	119	117

【0049】以上より、形成された膜は、150時間の熱処理後も高い撥水性を保ち、高い耐熱性を有する。また、膜の耐摩耗性を検討するため、乾燥したスポンジを用いて、2kg重の荷重下で、形成された薄膜を1000、3000、5000回擦った後、水に対するの接触角をそれぞれ測定した。その結果を表6に示す。

【0050】

【表6】

摩擦回数 (回)	0	1000	3000	5000
水に対する接触角 (°)	119	118	110	110

【0051】以上より、形成された膜は、5000回擦った後も高い撥水性を保ち、高い耐摩耗性を有する。

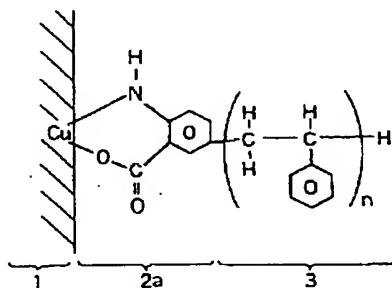
【0052】

【発明の効果】本発明による有機超薄膜は、基体に非常に強固に結合し、かつその膜厚は、単分子層の厚み程度の数nmオーダーの範囲ではなく、また従来法による $\mu\text{m}$ オーダーの厚膜でもないという中間レベルの膜厚である。この膜厚の超薄膜の利用範囲は、絶縁膜、導電膜、透過膜、接着膜、吸収膜、保護膜等の多岐に渡り、実用効果は大きい。さらに、本発明による有機超薄膜の製造方法を用いれば、前述有機超薄膜を容易に作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例における有機超薄膜の構造を示す図である。

【図1】



【図2】本発明の他の実施例の有機超薄膜のFT-IRのスペクトル図である。

【図3】本発明の他の実施例の有機超薄膜のUV/VISのスペクトル図である。

【図4】本発明における他の実施例の有機超薄膜の構造図である。

【図5】本発明における他の実施例の有機超薄膜のFT-IRのスペクトル図である。

【図6】本発明における他の実施例の有機超薄膜のUV/VISのスペクトル図である。

【図7】本発明における他の実施例の有機超薄膜の構造図である。

【図8】本発明における他の実施例の有機超薄膜の重合成長前後のFT-IRのスペクトル図である。

【図9】本発明における他の実施例の有機超薄膜の重合成長前後のUV/VISのスペクトル図である。

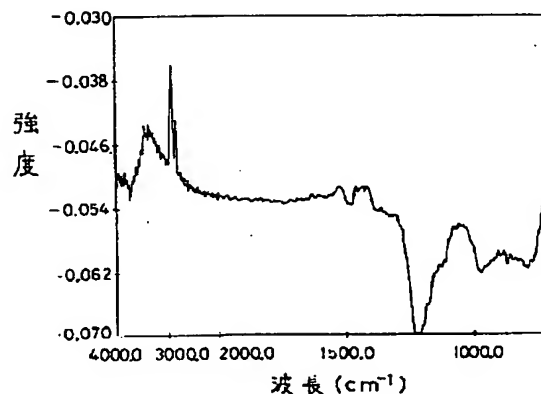
【図10】本発明における他の実施例の有機超薄膜の構造図である。

【図11】本発明における他の実施例の有機超薄膜の構造図である。

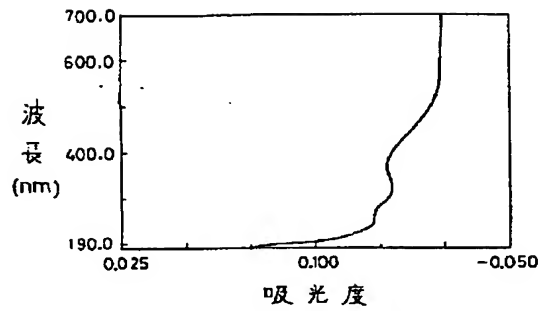
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 4-ビニルアントラニル酸由来の単分子層
- 2a 3-デシルチオフェンからなる層
- 3 ポリマー層

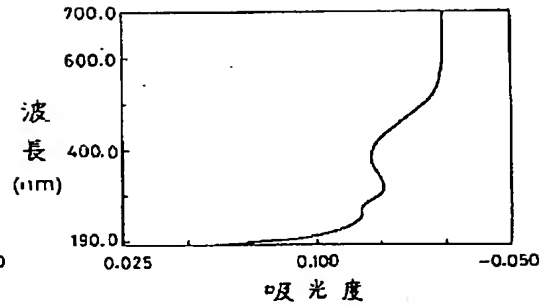
【図2】



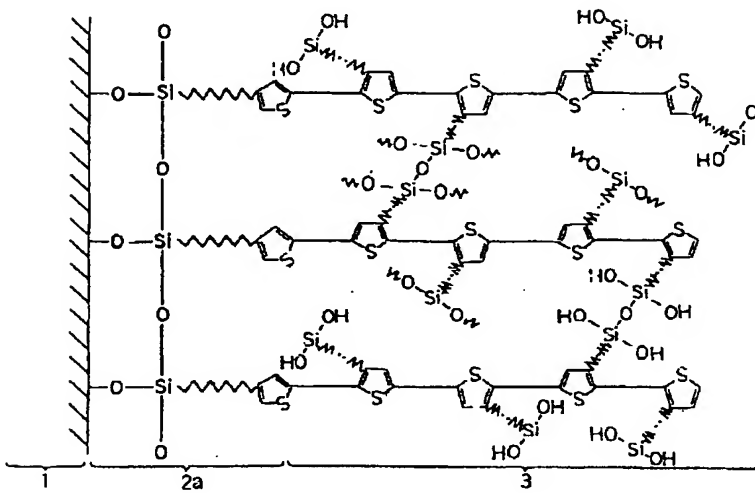
【図3】



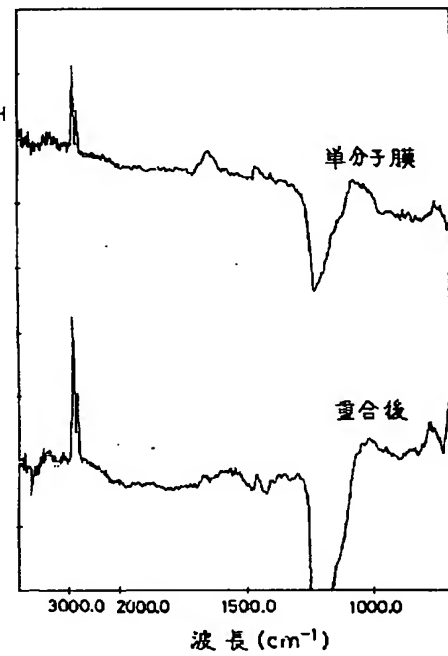
【図6】



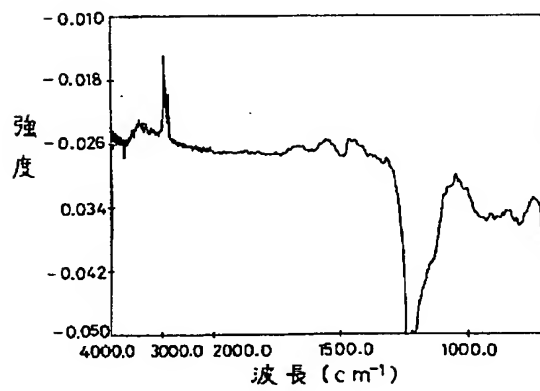
【図4】



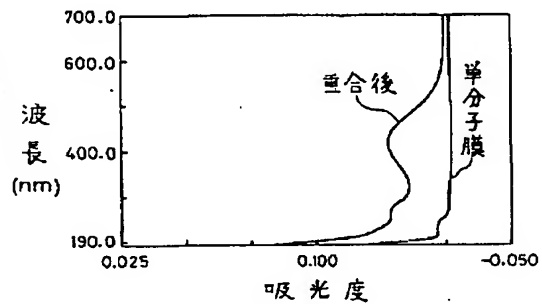
【図8】



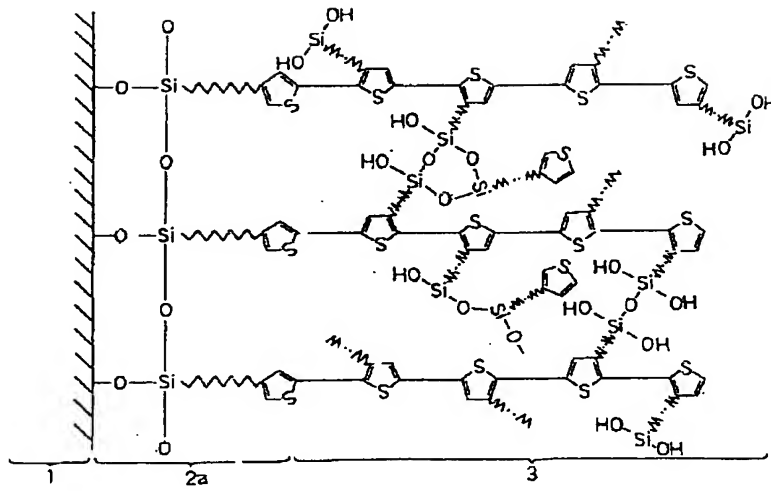
【図5】



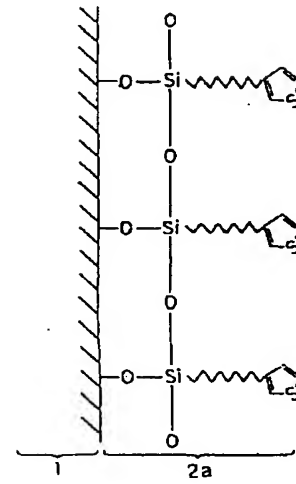
【図9】



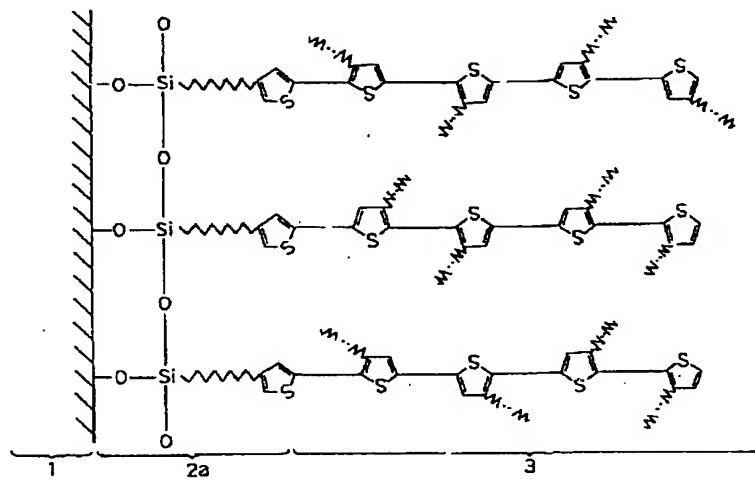
【図7】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 竹沢 弘輝  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内



\_\_\_\_\_

(11)

**EP 0 849 003 A1**

(12)

**EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B05D 1/18**

(21) Application number: 97122296.3

(22) Date of filing: 17.12.1997

- Takebe, Yasuo  
Katano City, 576 (JP)
- Mino, Norishisa  
Nara City, 631 (JP)
- Takezawa, Hiroaki  
Katano City, 576 (JP)

**(30) Priority: 19.12.1996 JP 339749/96**

(71) Applicant:  
MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.  
Kadoma-shi, Osaka-fu, 571 (JP)

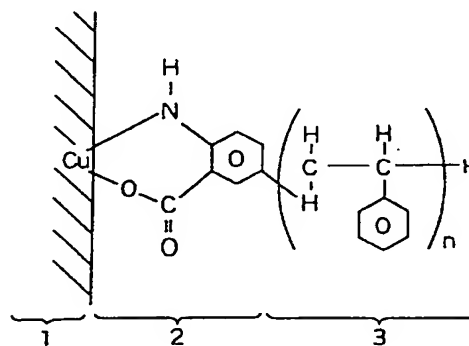
(72) Inventors:  
• Ootake, Tadashi  
Neyagawa City, 572 (JP)

**(74) Representative:**  
**Dr. Elisabeth Jung**  
**Dr. Jürgen Schirdewahn**  
**Dipl.-Ing. Claus Gernhardt**  
**Clemensstrasse 30**  
**80803 München (DE)**

**(54) Organic ultra-thin film and method for making the same**

(57) The present invention provides an organic ultra-thin film firmly fixed to a substrate with the film thickness ranging from tens of nm to hundreds of nm. The organic ultra-thin film comprises polymers fixed on a substrate by  $M_2$ -O-A- bond in which A represents an Si, Ge, Ti, Sn or Zr atom in the polymer, and  $M_2$  represents an atom in the substrate) or by coordinate bond, the polymers are combined with each other by  $-A_1-O-A_1'$ - bond in which  $A_1$  and  $A_1'$  are Si, Ge, Ti, Sn, Zr or S or by coordinate bond.

FIG. 1



**EP 0 849 003 A1**

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 331 042 A2**

(12)

**EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(43) Date of publication:

**30.07.2003 Bulletin 2003/31**

(51) Int Cl.7: **B05D 1/18**

(21) Application number: **03009336.3**

(22) Date of filing: **17.12.1997**

(84) Designated Contracting States:

**DE FR GB**

(30) Priority: **19.12.1996 JP 33974996**

(62) Document number(s) of the earlier application(s) in accordance with Art. 76 EPC:

**97122296.3 / 0 849 003**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.**

**Kadoma-shi, Osaka 571-8501 (JP)**

(72) Inventors:

• **Ootake, Tadashi**

**Neyagawa City, 572 (JP)**

• **Takebe, Yasuo**  
**Katano City, 576 (JP)**

• **Mino, Norishisa**  
**Nara City, 631 (JP)**

• **Takezawa, Hiroaki**  
**Katano City, 576 (JP)**

(74) Representative: **Schirdewahn, Jürgen, Dr.**

**JUNG HML,**  
**Schraudolphstrasse 3**  
**80799 München (DE)**

Remarks:

This application was filed on 24 - 04 - 2003 as a divisional application to the application mentioned under INID code 62.

(54) **Organic ultra-thin film and method for making the same**

(57) The present invention provides an organic ultra-thin film firmly fixed to a substrate with the film thickness ranging from tens of nm to hundreds of nm.

The organic ultra-thin film comprises polymers fixed on a substrate by  $M_2$ -O-A- bond in which A represents an Si, Ge, Ti, Sn or Zr atom in the polymer, and  $M_2$  repre-

sents an atom in the substrate) or by coordinate bond, the polymers are combined with each other by - $A_1$ -O- $A_1$ '- bond in which  $A_1$  and  $A_1$  are Si, Ge, Ti, Sn, Zr or S or by coordinate bond.

**EP 1 331 042 A2**

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 331 043 A2**

(12)

**EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(43) Date of publication:

**30.07.2003 Bulletin 2003/31**

(51) Int Cl.7: **B05D 1/18**

(21) Application number: **03009337.1**

(22) Date of filing: **17.12.1997**

(84) Designated Contracting States:  
**DE FR GB**

(30) Priority: **19.12.1996 JP 33974996**

(62) Document number(s) of the earlier application(s) in  
accordance with Art. 76 EPC:  
**97122296.3 / 0 849 003**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL  
CO., LTD.**  
**Kadoma-shi, Osaka 571-8501 (JP)**

(72) Inventors:

- **Ootake, Tadashi**  
**Neyagawa City, 572 (JP)**

- **Takebe, Yasuo**  
**Katano City, 576 (JP)**
- **Mino, Norishisa**  
**Nara City, 631 (JP)**
- **Takezawa, Hiroaki**  
**Katano City, 576 (JP)**

(74) Representative: **Schirdewahn, Jürgen, Dr.**  
**JUNG HML,**  
**Schraudolphstrasse 3**  
**80799 München (DE)**

Remarks:

This application was filed on 24 - 04 - 2003 as a  
divisional application to the application mentioned  
under INID code 62.

(54) **Organic ultra-thin film and method for making the same**

(57) The present invention provides an organic ultra-thin film firmly fixed to a substrate with the film thickness ranging from tens of nm to hundreds of nm. The organic ultra-thin film comprises polymers fixed on a substrate by  $M_2$ -O-A- bond in which A represents an Si, Ge, Ti, Sn or Zr atom in the polymer, and  $M_2$  represents

an atom in the substrate) or by coordinate bond, the polymers are combined with each other by  $-A_1-O-A_1'$ - bond in which  $A_1$  and  $A_1'$  are Si, Ge, Ti, Sn, Zr or S or by coordinate bond.

**EP 1 331 043 A2**